

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-105576  
 (43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.CI. C22C 23/00  
 B32B 15/01  
 // C01B 3/00  
 C23C 14/14  
 H01M 4/38

(21)Application number : 2000-298091

(71)Applicant : UNIV HIROSHIMA  
 HIROSHIMA PREF GOV  
 MAZDA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 29.09.2000

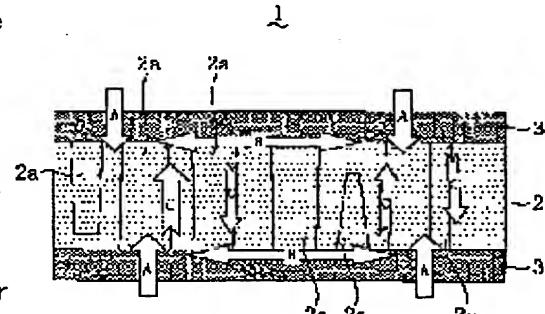
(72)Inventor : FUJII HIRONOBU  
 ORIMO SHINICHI  
 HIGUCHI KOICHI  
 TOIYAMA KIYOKAZU  
 KAJIOKA HIDE  
 HONDA MASAHIRO  
 YAMAMOTO KENICHI  
 TAKATO MASARU  
 SUMITA HIROSUKE  
 TANIOKA SHINICHI

(54) HYDROGEN OCCLUDING LAMINATED STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen occluding laminated structure whose hydrogen discharging temperature is low while holding a high amount of hydrogen to be occluded.

SOLUTION: This hydrogen occluding laminated structure 1 is provided with a hydrogen occluding layer 2 composed of Mg or an Mg based hydrogen occluding alloy whose structure is made into the nano one and a pair of hydrogen transferring layers 3, 3 laminated on both surfaces of the hydrogen occluding layer 2 so as to hold the same, respectively giving catalytic effect capable of dissociating gaseous hydrogen into an atomic state, also diffusing the dissociated hydrogen atoms over the insides and transferring the hydrogen atoms into/from the hydrogen occluding layer 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-105576

(P2002-105576A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 22 C 23/00  
B 32 B 15/01  
// C 01 B 3/00  
C 23 C 14/14  
H 01 M 4/38

識別記号

F I  
C 22 C 23/00  
B 32 B 15/01  
C 01 B 3/00  
C 23 C 14/14  
H 01 M 4/38

テ-マコ-ト<sup>8</sup> (参考)  
4 F 1 0 0  
E 4 G 0 4 0  
B 4 G 1 4 0  
D 4 K 0 2 9  
A 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-298091(P2000-298091)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(71) 出願人 391012648

広島大学長

広島県東広島市鏡山1丁目3番2号

(71) 出願人 591079487

広島県

広島県広島市中区基町10番52号

(71) 出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(74) 代理人 100077931

弁理士 前田 弘 (外7名)

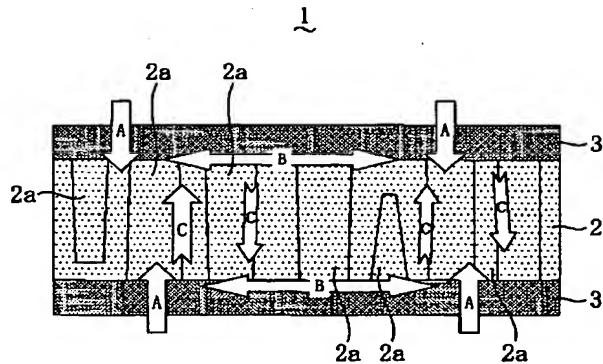
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵積層構造体

(57) 【要約】

【課題】 高い水素吸蔵量を保持しながらも水素放出温度が低い水素吸蔵積層構造体を提供する。

【解決手段】 水素吸蔵積層構造体1を、ナノ構造化されたMg又はMg系水素吸蔵合金から成る水素吸蔵層2と、その水素吸蔵層2を挟むようにその両表面に積層され、各々、水素ガスを原子状に解離させ得る触媒作用を発現し且つ解離した水素原子を内部拡散させて水素吸蔵層2と水素原子を授受する一対の水素授受層3、3とを備えたものとする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナノ構造化されたMg又はMg系水素吸蔵合金から成る水素吸蔵層と、

上記水素吸蔵層を挟むようにその両表面に積層され、各々、水素ガスを原子状に解離させ得る触媒作用を発現し且つ解離した水素原子を内部拡散させて該水素吸蔵層と水素原子の授受を行う一対の水素授受層と、を備えたことを特徴とする水素吸蔵積層構造体。

【請求項2】 上記水素吸蔵層は、ナノ柱状結晶を含むことを特徴とする請求項1に記載の水素吸蔵積層構造体。

【請求項3】 上記水素吸蔵層は、ナノ結晶粒を含むことを特徴とする請求項1に記載の水素吸蔵積層構造体。

【請求項4】 上記ナノ柱状結晶は、柱幅が50nm以下であることを特徴とする請求項2に記載の水素吸蔵積層構造体。

【請求項5】 上記一対の水素授受層のうち少なくとも一方は、貴金属元素を含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の水素吸蔵積層構造体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素吸蔵積層構造体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、重油、ガソリン等の化石燃料の使用による大気汚染及び地球温暖化が環境問題として大きく取り扱われるようになってきており、化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源として水素が注目を集めている。そして、水素をエネルギー源として使用するためには、それを吸蔵するための媒体が必要となる。

【0003】かかる媒体として、Mgは、バルク状（塊状）で7.6質量%と多量の水素を吸蔵するため、水素吸蔵材あるいは水素吸蔵材を構成する合金の成分元素のひとつとして有望視されている。しかしながら、Mgは、その水素化物（MgH<sub>2</sub>）が熱力学的に安定であることから、水素の放出に300°C以上の高温を必要とし、このことが実用化への大きなネックになっている。

【0004】一方、主に金属中の水素原子の挙動を調べる目的で、金属薄膜の水素化特性が研究されている。Mg薄膜の水素化特性についても基礎的な研究がなされているが、Mgを薄膜化することにより水素放出温度の低温化が図られることについては明らかとなっているものの、水素吸蔵材として十分なポテンシャルをもつたものはこれまでに報告されていない。具体的には、蒸着法で作成したPd/Mg積層薄膜において、Mgの水素吸蔵量が0.5質量%と低い場合に、Mgが約90°Cで水素を放出するということが報告されているにすぎない。

【0005】また、本発明者は、RF（高周波）支援マグネットロンスパッタリング法で、Arガス圧を0.5~1.0PaとしてPd/Mg積層薄膜を作成すると、M

g層が柱幅100nm以下のナノ構造化した柱状構造により形成されたものとなり、これを成膜後、大気に触れる事なくそのまま水素化して酸化を防ぐようすれば、Mg層において2~6質量%の高い水素吸蔵量を保ったまま、水素放出温度を最低約110°Cまで低温化させることができる、ということを見出している。しかし、依然として、実用範囲とされる、水素吸蔵量が3質量%と高容量となり且つ水素放出温度が100°C以下であるものは得られていない。なお、ここで、Pd層は、水素ガスを原子状に解離させ得る触媒作用を有し、Mg層への水素原子の出入り口としての役割を果たすものである。

【0006】さらに、特開平9-59001号公報には、常温・常圧下で安定な結晶構造がhcp構造であるTi等の4A族元素を含有する層と、常温・常圧下で安定な結晶構造がbcc構造であるCr等の元素を含有する層とを積層した水素吸蔵積層材料が開示されており、かかる構成により、優れた水素の吸蔵性能が発現される、と記載されている。しかし、これには、水素放出温度に関する開示がなされていない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本出願の課題は、高い水素吸蔵量を保持しながらも水素放出温度が低い水素吸蔵積層構造体を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ナノ構造化されたMg又はMg系水素吸蔵合金から成る水素吸蔵層と、水素ガスを原子状に解離させ得る触媒作用を発現し且つ解離した水素原子を内部拡散させて水素吸蔵層と水素原子を授受する一対の水素授受層で挟むように積層したものである。

【0009】具体的には、本発明は、ナノ構造化されたMg又はMg系水素吸蔵合金から成る水素吸蔵層と、上記水素吸蔵層を挟むようにその両表面に積層され、各々、水素ガスを原子状に解離させ得る触媒作用を発現し且つ解離した水素原子を内部拡散させて該水素吸蔵層と水素原子の授受を行う一対の水素授受層と、を備えたことを特徴とする水素吸蔵積層構造体である。

【0010】上記の構成によれば、ナノ構造化されたMg又はMg系水素吸蔵合金から成る水素吸蔵層が、水素ガスを原子状に解離させ得る触媒作用を発現し且つ解離した水素原子を内部拡散させて水素吸蔵層と水素原子の授受を行う一対の水素授受層で挟まれるように積層されているので、高い水素吸蔵量を保持しつつも水素放出温度が低いものとなる。このメカニズムについては明らかではないが、以下のことが推定される。

【0011】まず、水素ガスを原子状に解離させる触媒作用を発現し且つ解離した水素原子を内部拡散させて水素吸蔵層との間で授受する水素授受層が、水素吸蔵層の上下にそれぞれ配設されているので、水素吸蔵層への水

素原子の出入り口が広く確保されることとなり、水素吸蔵層の水素吸蔵・放出がスムーズに行われることとなる。

【0012】また、水素授受層は、水素原子の吸蔵・放出に応じて体積膨張・収縮するため、上下に水素授受層が積層された水素吸蔵層もまたそれに伴って体積膨張・収縮する力を受けることとなるので、水素授受層の水素原子の吸蔵のときには、水素吸蔵層の体積が膨張する力を受けて水素原子の吸蔵が促進される一方、水素授受層の水素原子の放出のときには、水素吸蔵層の体積が収縮する力を受けて吸蔵していた水素原子の放出が促されることとなり、水素吸蔵層の水素吸蔵・放出がスムーズに行われることとなる。

【0013】さらに、水素吸蔵能は原子配列が密である結晶領域よりも原子配列が疎である非結晶領域の方が高く、そのため、結晶領域の膨張・収縮に伴って非結晶領域も膨張・収縮することにより、そこで水素原子が弾性的な作用を受けて水素吸蔵・放出が助長される、すなわち、結晶領域は主として水素吸蔵・放出を促進するものであるのに対し、非結晶領域は主として水素を吸蔵するものであると一般的に考えられる。これに対し、水素吸蔵層は、ナノ構造化されて結晶領域の規則的な原子配列から非結晶領域のランダムな原子配列への変化が連続的なものとなっており、また、両領域間を相互に水素原子が拡散する際のエネルギー障壁が小さいと考えられることから、水素原子の拡散経路が大きく確保されて水素原子が両領域をスムーズに行き来でき、そして、両領域の膨張・収縮により水素原子が弾性的な作用を受けることとなり、両領域において同時に水素吸蔵・放出がスムーズに行われることとなる。

【0014】ここで、「ナノ構造」とは、結晶領域と非結晶領域（非晶質相、短距離秩序を持つ準安定相）とかなり、これらの領域がナノメートル（10の-9乗メートル）スケールで構成されている構造をいう。

【0015】また、「Mg系水素吸蔵合金」とは、Mg-Ni系やMg-Re（希土類元素）系などのMgをベースとした水素吸蔵合金をいう。

【0016】そして、水素吸蔵層は、柱幅が100nm以下のナノ柱状結晶を含むものとすれば、上記作用効果が適正に営まれることとなり好ましい。この場合、ナノ柱状結晶は、柱幅が50nm以下とすることがより好ましい。

【0017】また、水素吸蔵層は、ナノ結晶粒を含むものとしても、ナノ柱状結晶を含む場合と同様の作用効果を得ることができる。その場合、結晶粒径は、50nm以下とすることが好ましい。

【0018】さらに、一対の水素授受層のうち少なくとも一方は、Pd、Pt等の貴金属元素を含むことが好ましい。貴金属元素は、水素ガスを原子状に解離させる触媒性能が高いからである。特に、PdH、実際にはPd

H<sub>0.6</sub>程度の水素化物を構成するPdは、水素原子の層内拡散性能が他の貴金属よりも優れ、これを水素授受層に含めるようにすることができる。

【0019】また、同様に、一対の水素授受層のうち少なくとも一方に、La、Nd等の希土類元素のうちのいずれか又はV、Ni、Cu等の3d軌道に最外殻電子を有する遷移金属元素のうちのいずれか、あるいはそれら希土類元素と遷移金属元素との両方を含めるようにしてもよい。

【0020】以上のような水素吸蔵積層構造体は、水素吸蔵層とそれを上下から挟むように積層された水素授受層とからなる3層構造体とするほか、水素授受層と水素吸蔵層とを交互に積層した5層構造体や7層構造体としてもよい。但し、この場合、両最外層は水素授受層とする必要がある。

【0021】そして、この水素吸蔵積層構造体は、積層構造を保持したまま粗粉碎し、それを容器に充填すれば、定置式又は移動式の水素吸蔵体に利用することができる。

【0022】また、この水素吸蔵積層構造体の粉末を、発泡ニッケルなどのニッケル多孔体に担持させれば、二次電池の電極として利用することもできる。この場合、ニッケル基板上に積層構造体を設けるようにすれば、そのまま負極として利用することができる。

【0023】さらに、この水素吸蔵積層構造体の水素吸蔵層が、水素吸蔵時に光透過、水素放出時に光不透過、と可逆的に切り替わることが見出されており、水素吸蔵放出に伴う水素吸蔵層の可逆的光透過性の発現を容易に実現することができることから、例えば、硝子などの透明基板上に積層構造体を設けたものを、ディスプレー、スイチャブルミラー、サンルーフなどに適用することができる。但し、この場合、高い光透過率を持たせるために水素授受層は10ナノメートルオーダー以下と、できるだけ薄くすることが望ましい。なお、この特性は、水素吸蔵層がMg単体で構成された場合にも発現されるものである。

#### 【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ナノ構造化されたMg又はMg系水素吸蔵合金から成る水素吸蔵層が、水素ガスを原子状に解離させ得る触媒作用を発現し且つ解離した水素原子を内部拡散させて水素吸蔵層と水素原子の授受を行う一対の水素授受層で挟まれるように積層されているので、高い水素吸蔵量を保持しつつも水素放出温度が低いものとなる。

#### 【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

【0026】図1は、本発明の実施形態に係る水素吸蔵積層構造体の構成を示す。

#### 【0027】

この水素吸蔵積層構造体1は、水素吸蔵層

2と、その水素吸蔵層2の上下に積層された水素授受層3、3とからなる3層構造で構成されている。

【0028】水素吸蔵層2は、層厚方向に配向した柱幅50nm以下のナノ柱状結晶2a、2a、…を含むナノ構造化されたMg単体により構成されている。Mgは、バルク状(塊状)で7.6質量%と多量の水素を吸蔵する機能を有するものである。

【0029】各水素授受層3は、Pd単体により構成されている。Pdは、水素ガスを原子状に解離させる触媒作用を発現して内部拡散させる機能を有するものである。

【0030】この水素吸蔵積層構造体1の水素吸蔵メカニズムは明確にはされていないが以下のように考えられる。

【0031】まず、水素授受層3、3が水素吸蔵層2の上下にそれぞれ配設されており、図1の矢印A、A、…で示すように水素ガスの進入路を上下に有することとなるので、水素吸蔵層2への水素原子の出入り口が広く確保されることとなり、水素吸蔵層2の水素吸蔵・放出がスムーズに行われることとなる。

【0032】また、水素授受層3、3は、水素原子の吸蔵・放出に応じて体積膨張・収縮するため、上下に水素授受層3、3が積層された水素吸蔵層2もまたこれに伴って図1の矢印B、Bに示す方向に体積膨張・収縮する力を受けることとなるので、水素授受層3、3の水素原子の吸蔵のときには、水素吸蔵層2の体積が膨張する力を受けて水素原子の吸蔵が促進される一方、水素授受層3、3の水素原子の放出のときには、水素吸蔵層2の体積が収縮する力を受けて吸蔵していた水素原子の放出が促されることとなり、水素吸蔵層2の水素吸蔵・放出がスムーズに行われることとなる。

【0033】さらに、水素吸蔵層2は、ナノ構造化されて結晶領域の規則的な原子配列から非結晶領域のランダムな原子配列への変化が連続的なものとなっており、また、両領域間を相互に水素原子が拡散する際のエネルギー障壁が小さいと考えられることから、図1の矢印C、C、…で示すように水素原子の拡散経路が大きく確保されて水素原子が両領域をスムーズに行き来でき、そして、両領域の膨張・収縮により水素原子が弾性的な作用を受けることとなり、両領域において同時に水素吸蔵・放出がスムーズに行われることとなる。

【0034】次に、この水素吸蔵積層構造体の製造方法について説明する。

【0035】図2は、その製造に使用されるRF支援マグネットロンスパッタリング装置の構成を示す。

【0036】RF支援マグネットロンスパッタリング装置は、プレーナーマグネットロンカソードの上方に誘導結合RFプラズマ放電用のコイルを設けた構成のものである。この装置によれば、低圧雰囲気でのスパッタリングが可能で、高密度及び高純度であり且つ平滑性に優れた

薄膜を作製が可能となる。また、基板とターゲットとの間の距離を長くとれることより、低プラズマダメージ化、耐熱温度の低い基板への成膜及び水晶振動子式薄膜モニタでの膜厚制御が可能となる。さらに、多元同時スパッタが可能なことより、多成分膜組成の精密制御(化合物、合金)、積層周期の精密制御(多層膜、超格子)が可能となる。また、成膜の一様性に関しては、カソードよりも広いサイズで一様な成膜が可能となる。

【0037】そして、このRF支援マグネットロンスパッタリング装置を用い、Arガス雰囲気中でガラス、石英、Ni板等の基板上にPd、Mg、Pdの順にスパッタリングする。このとき、Mgのスパッタリングは、Arガス圧力を0.5~1.0Paとして行う。これによって、層厚方向に配向した柱幅50nm以下のナノ柱状結晶を含むナノ構造化されたMg層(水素吸蔵層)が形成されることとなる。

【0038】上記構成の水素吸蔵積層構造体1によれば、ナノ構造化されたMg単体から成る水素吸蔵層2が、水素ガスを原子状に解離させ得る触媒作用を発現し且つ解離した水素原子を内部拡散させて水素吸蔵層と水素原子を授受するPd単体から成る一対の水素授受層3、3で挟まれるように積層されているので、高い水素吸蔵量を保持しつつも水素放出温度が低いものとなる。

【0039】しかも、水素吸蔵層2は、柱幅50nm以下のナノ柱状結晶2a、2a、…のMgを含むものであり、また、水素授受層3、3は、水素化物(PdH)を形成するPdで構成されていることから、水素原子を水素授受層3、3内に拡散させる性能が高いものであるので、上記作用効果は極めて優れたものとなる。

【0040】なお、上記実施形態では、水素吸蔵積層構造体1を3層構造としたが、特にこれに限定されるものではなく、両最外層を水素授受層とし、水素授受層と水素吸蔵層とを交互に積層した5層構造体や7層構造体としてもよい。この場合、主として、両最外水素授受層から導入された水素ガスが水素原子に解離され、解離された水素原子が最外水素授受層内を拡散した後にその直下の水素吸蔵層に進入して拡散し、さらに水素原子が中間水素授受層に進入して拡散することにより、積層構造全体に水素原子が速やかに拡散され、内部の水素吸蔵層に効率的に水素原子が取り込まれるものであると推定される。また、水素吸蔵層よりも水素授受層の方が水素原子の拡散速度が速いことから、中間水素授受層は、水素原子を内部の水素吸蔵層まで浸透させるポンプ的な機能を果たしているものであると考えられる。

【0041】また、上記実施形態では、水素吸蔵層2がナノ柱状結晶2a、2a、…を含むものとしたが、特にこれに限定されるものではなく、ナノ結晶粒を含むものであってもよい。

【0042】また、上記実施形態では、水素吸蔵積層構造体1をRF支援マグネットロンスパッタリング法により

製造したが、特にこれに限定されるものではなく、圧延法などの粉末冶金にて製造してもよい。

【0043】

【実施例】(試験評価1)

＜試料作製＞RF支援マグネットロンスパッタリング法(以下「A法」と称する)及びRFを用いないマグネットロンスパッタリング法(以下「B法」と称する)のそれぞれの方法により、Mgのスパッタリング時のArガス圧を0.07Pa、0.7Pa及び7Paの3水準変量したPd/Mg2層積層構造体の試料をガラス基板上に作製した。Mgのスパッタリング条件は、DC0.05Aとし、A法による場合はRFパワーを200Wとした。また、Pdのスパッタリング条件は、Arガス圧 $7 \times 10^{-2}$ Pa及びDC0.1Aとし、A法による場合はRFパワーを50Wとした。

【0044】＜試験評価方法＞全6種の試料のそれぞれについて、成膜した試料を大気に曝すことなく真空中に保持したまま水素化チャンバーに移動させ、それを水素ガス圧0.1MPaで373Kの雰囲気下に24時間保持して水素化を行った。

【0045】次いで、試料を真空中に保持して4K/m<sup>in</sup>の昇温速度で室温から573Kまで昇温し、熱的昇温脱離(TDS)分析によりガス放出プロファイル測定を行い、そのガス放出量のピークの温度を水素放出温度とした。

【0046】また、試料のそれぞれについて、X線回折実験及び電子顕微鏡観察により結晶構造を分析した。

【0047】＜試験評価結果＞図3は、Mgのスパッタリング時のArガス圧と水素放出温度との関係を示す。図4は、Pd/Mg2層積層構造体の構成を模式的に示したものであり、(a)はB法でArガス圧0.7Paとしたもの、(b)はA法でArガス圧0.07Paとしたもの、(c)はA法でArガス圧0.7Paとしたものである。

【0048】図3によれば、いずれのArガス圧の場合でも、B法により作製された試料よりもA法により作製された試料の方が水素放出温度が低いことが分かる。また、A法及びB法のいずれの方法によって作製された試料も、Arガス圧を0.7Paとした方が0.07Pa又は7Paとするよりも水素放出温度が低いということも分かる。

【0049】図4に示すように、いずれもMg層に膜厚方向に配向した柱状結晶が確認されたが、水素放出温度が低くなるほどその柱幅が小さくなっているのが分かる。結晶構造分析によれば、A法でArガス圧0.7Paとしたものでは、柱状結晶の柱幅が100nm以下であった。

【0050】以上より、Pd/Mg2層積層構造体においては、A法でスパッタリング時のArガス圧を0.5～1.0Paとすることにより、Mg層に柱幅の小さい

(100nm以下)ナノ柱状結晶構造が形成されると共にPd/Mg2層積層構造体の水素放出温度が低いものとなるということが確認された。

【0051】(試験評価2)

＜試料作製＞A法及びB法のそれぞれの方法により、Mg層の厚さを100nm、200nm、400nm、600nm及び800nmの5水準変量したPd/Mg2層積層構造体の試料をガラス基板上に作製した。Mgのスパッタリング条件は、Arガス圧 $7 \times 10^{-2}$ Pa及びDC0.05Aとし、A法による場合はRFパワーを200Wとした。また、Pdのスパッタリング条件は、Arガス圧 $7 \times 10^{-2}$ Pa、DC0.1A及び膜厚50nmとし、A法による場合はRFパワーを50Wとした。

【0052】＜試験評価方法＞全10種のそれぞれの試料について、試験評価1と同様にして水素放出温度を求めると共に、熱的昇温脱離(TDS)分析時に併せて四重極質量分析を行い、放出された水素の質量を測定してそれをMg層の重量に対する百分率に換算したものを水素放出量とした。

【0053】＜試験評価結果＞図5は、Mg層の厚さと水素放出量との関係を示す。図6は、Mg層の厚さと水素放出温度との関係を示す。

【0054】図5によれば、A法及びB法のいずれの方法によって作製された試料も、Mg層の厚さが厚くなるに従って水素放出量が低下しているが、A法により作製されたものの方が厚さ400nm以上における低下傾向が小さいことが分かる。

【0055】図6によれば、A法及びB法のいずれの方法によって作製された試料も、Mg層の厚さが厚くなるに従って水素放出温度が低下しているのが分かる。

【0056】(試験評価3)

＜試料作製＞A法により、Mg層の厚さを25nm、50nm、100nm、200nm、400nm、600nm、800nm及び1200nmの8水準変量したPd/Mg/Pd3層積層構造体の試料をガラス基板上に作製した。また、A法により、Mg層の厚さを1200nmとしたPd/Mg2層積層構造体の試料をも作製した。Mg及びPdのそれぞれのスパッタリング条件は、試験評価2と同一とした。

【0057】＜試験評価方法＞全9種のそれぞれの試料について、試験評価2と同一の方法で水素放出温度及び水素放出量を求めた。ここで、Mg層の厚さが400nm以上のPd/Mg/Pd3層積層構造体の試料では、水素化処理時にガラス基板から試料が剥離し、その剥離した試料単体で分析を行った。

【0058】また、試料のそれぞれについて、X線回折実験及び電子顕微鏡観察により結晶構造を分析した。

【0059】＜試験評価結果＞図7は、作製されたPd/Mg/Pd3層積層構造体の試料の一例を示す。図8は、水素化したPd/Mg/Pd3層積層構造体の熱的

昇温脱離(TDS)分析のプロファイル例を示す(イオン電流は水素放出量に対応する)。図9は、Mg層の厚さと水素放出量との関係を示す。図10は、Mg層の厚さと水素放出温度との関係を示す。なお、図9及び10のうち、Pd/Mg 2層積層構造体のデータでMg層の厚さが1200nmのもの以外は、試験評価2でのデータを使用したものである。

【0060】Pd/Mg/Pd 3層積層構造体の試料は、図7に示すように、ガラス基板上にPd層、Mg層、Pd層が順に積層された構成となっており、Mg層は柱幅10~50nmのナノ構造化した柱状結晶構造を持つことが結晶構造分析から分かった。試験評価1のPd/Mg 2層積層構造体(柱幅100nm以下)に比べてPd/Mg/Pd 3層積層構造体の方が結晶サイズが小さいのは、Mg層のスパッタリングの際の下地が前者はガラス基板であるのに対し後者はPd層であることから、その下地の表面性状及び熱伝導特性の相異が影響したものであると推定される。

【0061】図8によれば、Mg層の厚さが厚くなるほど、Mg層からの水素放出量がピークとなる温度、すなわち、水素放出温度が低温側にシフトしていることが分かる。また、Mg層の厚さが厚くなるほど、そのピーク値が増大していることから、Mg層に吸収されて放出された水素量が増大していることが分かる。

【0062】図9によれば、Mg層の厚さが800nmまでの範囲において、Pd/Mg 2層積層構造体の場合、水素放出量が5.7質量%から2.6質量%にまで低下しているのに対し、Pd/Mg/Pd 3層積層構造体の場合、水素放出量が4.4~5.9質量%と、4質量%以上の水準を保っている。Pd/Mg 2層積層構造体では、Mg層の厚さが600nm以上となるとMg層中心まで水素原子が浸透しないために水素の吸収が不完全となり、このことが、水素放出量の減少につながっているものと考えられる。Pd/Mg/Pd 3層積層構造体では、Pd層がMg層の上下両側にあることからMg層が厚くなてもMg層中心まで水素原子が速やかに浸透するものであると考えられる。但し、Pd/Mg/Pd 3層積層構造体においても、Mg層の厚さが1200nmとなると水素放出量が低くなっている、これは、Mg層中心まで水素原子が浸透しないために水素の吸収が不完全となつたためであると考えられる。

【0063】図10によれば、Pd/Mg/Pd 3層積層構造体及びPd/Mg 2層積層構造体ともに、Mg層の厚さが厚くなるに従って水素放出温度が低温化しており、また、Mg層の厚さが同一である場合には、前者の方が後者よりも水素放出温度が低いことも分かる。具体的には、後者では、Mg層の厚さが800nm以上において水素放出温度が110°C程度まで低下しているのに対し、前者ではMg層の厚さが800nm以上において90°Cにまで低下している。また、試験評価1の結果を

も考慮すると、柱幅の小さいナノ構造化した柱状結晶構造ほど水素放出温度が低くなることが予想される。

【0064】Pd/Mg/Pd 3層積層構造体では、Mg層の厚さが400nm以上において水素化時に試料がガラス基板から剥離したが、このことにより、Pd層の水素ガスとの接触面積が大きく確保されることとなり、高い水素放出量の維持と水素放出温度の低温下につながったものと考えられる。つまり、基板はスパッタリング法等により積層構造体を作製する段階で必要なものであり、実際に水素吸収材として使用する際には基板は必要ではなく、むしろ、基板が無い方が水素吸収・放出特性が優れると考えられる(但し、2次電池の負極として使用する際には、Ni等の基板に積層構造を形成させれば、それをそのまま負極として使用することができ、製造プロセスを簡略化することができる)。

【0065】以上より、Pd/Mg/Pd 3層積層構造体は、Pd/Mg 2層積層構造体に比べ、高い水素放出量を維持しつつ水素放出温度を低下させる特性に優れ、特に、Mg層の厚さが厚い場合(400~800nm)それが顕著となることが確認された。

【0066】(試験評価4)  
<試料作製>Mg層の厚さを200nmに固定し、A法により、Pd/Mg/Pd 3層積層構造体(Mg層の全体厚さ200nm)、Pd/Mg/Pd/Mg/Pd 5層積層構造体(Mg層の全体厚さ400nm)、Pd/Mg/…/Pd 7層積層構造体(Mg層の全体厚さ600nm)、9層積層構造体(Mg層の全体厚さ800nm)、11層積層構造体(Mg層の全体厚さ1000nm)及び13層積層構造体(Mg層の全体厚さ1200nm)の試料をガラス基板上にそれぞれ作製した。Mg及びPdのそれぞれのスパッタリング条件は、試験評価2と同一とした。

【0067】<試験評価方法>全6種のそれぞれの試料について、試験評価2と同一の方法で水素放出温度及び水素放出量を求めた。

【0068】<試験評価結果>図11は、Mg層の全体厚さと水素放出量との関係を示す。図12は、Mg層の全体厚さと水素放出温度との関係を示す。なお、図11及び12において、Pd/Mg/Pd 3層積層構造体のデータは、試験評価3でのデータを使用したものである。

【0069】図11によれば、Pd/Mg/Pd 3層構造体ではMg層の厚さが厚くなるに従って水素放出量が低下傾向を示しているのに対し、5層以上の多層積層構造体ではMg層の全体厚さが厚くなても水素放出量の低下がなく、4.5~5.0質量%とほぼ一定値を示しているのが分かる。Pd/Mg/Pd 3層構造体では、Mg層が1層であるためにその層の厚さが厚くなると層の深い部分において未水素化の部分が残るために水素放

出量が低下するものであると考えられる。これに対し、5層以上の多層積層構造体では、主として、両最外Pd層から導入された水素ガスが水素原子に解離され、解離された水素原子が最外Pd層内を拡散した後にその直下のMg層に進入して拡散し、さらに水素原子が中間Pd層に進入して拡散することにより、積層構造全体に水素原子が速やかに拡散され、内部のMg層に効率的に水素原子が取り込まれるものであると推定される。また、Mg層よりもPd層の方が水素原子の拡散速度が速いことから、中間Pd層は、水素原子を内部のMg層まで浸透させるポンプ的な機能を果たしているものであると考えられる。

【0070】図12によれば、多層積層構造体としても、Pd/Mg/Pd3層構造体と同様、Mg層の全体厚さが厚くなるに従って水素放出温度が低下する傾向が伺われるものの、Mg層の全体厚さ400nm以上において水素放出温度が約90°Cという低い温度でほぼ一定となっているのが分かる。

#### 【0071】(試験評価5)

＜試料作製＞A法により、Mg層の厚さが200nmのPd/Mg/Pd3層構造体の試料を石英基板上に作製した。Mg及びPdのそれぞれのスパッタリング条件は、試験評価2と同一とした。但し、Pd層の厚さは5nmとした。

【0072】＜試験評価方法＞作製した試料を大気に曝すことなく真空中に保持したまま水素化チャンバーに移動させ、それを水素ガス圧0.1MPaで373Kの雰囲気下に24時間保持して水素化を行った。

#### 【0073】次いで、試料の光透過率を計測した。

【0074】＜試験評価結果＞図13は、光波長と光透過率との関係を示す。

【0075】同図によれば、Pd/Mg/Pd3層構造体は205nmに吸収端を有し、光波長約400nmまでは波長が長くなるに従って光透過率が高くなっている。光波長400nm以上の可視領域では光透過率が25~32%で推移しているのが分かる。すなわち、これ\*

\*は、Mg層に水素が吸蔵されたPd/Mg/Pd3層構造体が無色透明であることを意味するものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態に係る水素吸蔵積層構造体の構造を示す模式図である。

【図2】RF支援マグネットロンスパッタリング装置の構成図である。

【図3】Mgのスパッタリング時のArガス圧と水素放出温度との関係を示すグラフ図である。

【図4】Pd/Mg2層積層構造体の構成を示す模式図である。

【図5】試験評価2におけるMg層の厚さと水素放出量との関係を示すグラフ図である。

【図6】試験評価2におけるMg層の厚さと水素放出温度との関係を示すグラフ図である。

【図7】Pd/Mg/Pd3層積層構造体の構成を示す模式図である。

【図8】水素化したPd/Mg/Pd3層積層構造体の熱的昇温脱離(TDS)分析のプロファイル例を示すグラフ図である。

【図9】試験評価3におけるMg層の厚さと水素放出量との関係を示すグラフ図である。

【図10】試験評価3におけるMg層の厚さと水素放出温度との関係を示すグラフ図である。

【図11】試験評価4におけるMg層の全体厚さと水素放出量との関係を示すグラフ図である。

【図12】試験評価4におけるMg層の全体厚さと水素放出温度との関係を示すグラフ図である。

【図13】Pd/Mg/Pd3層積層構造体の光波長と光透過率との関係を示すグラフ図である。

#### 【符号の説明】

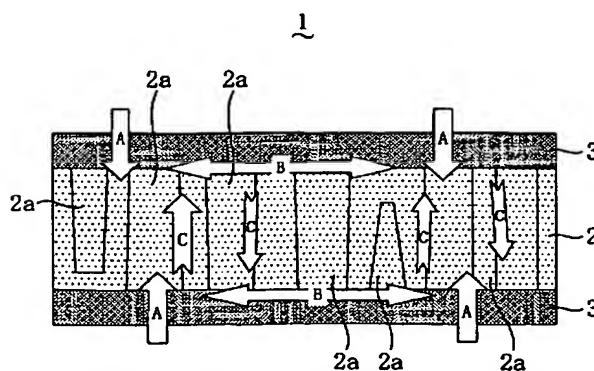
1 水素吸蔵積層構造体

2 水素吸蔵層

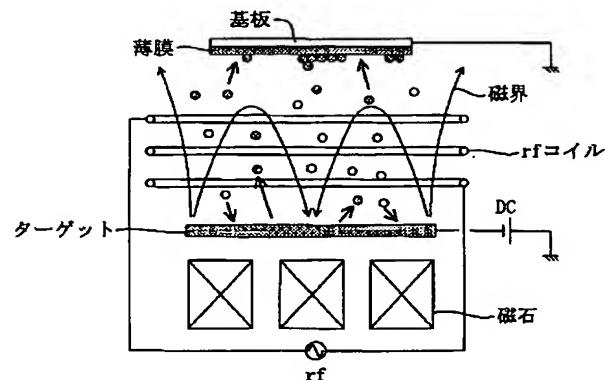
2a ナノ柱状結晶

3 水素授受層

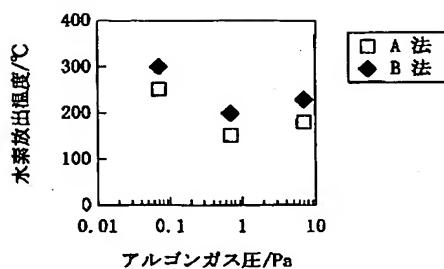
【図1】



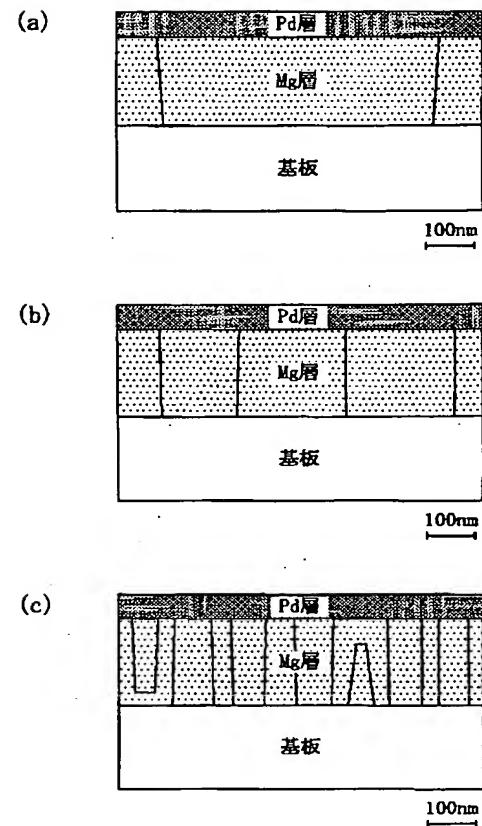
【図2】



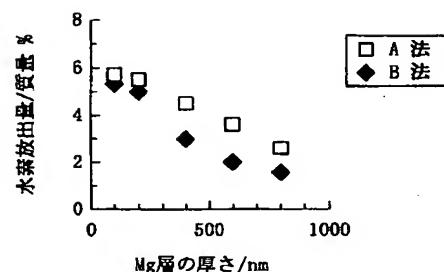
【図3】



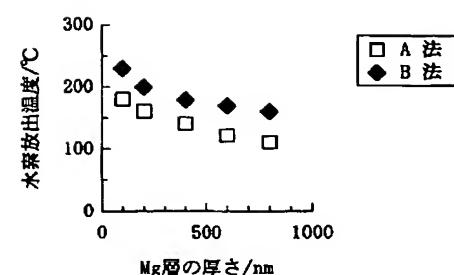
【図4】



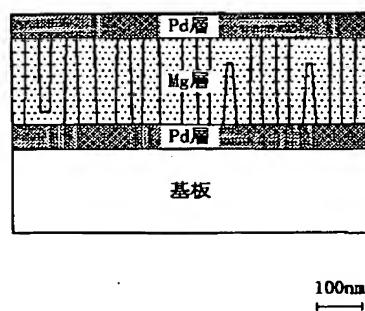
【図5】



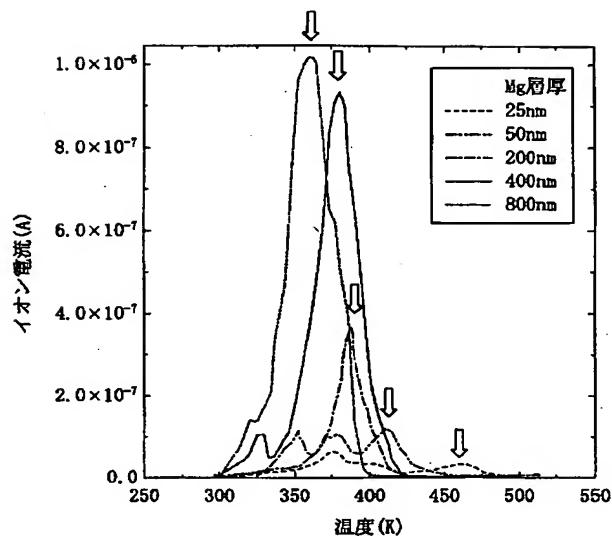
【図6】



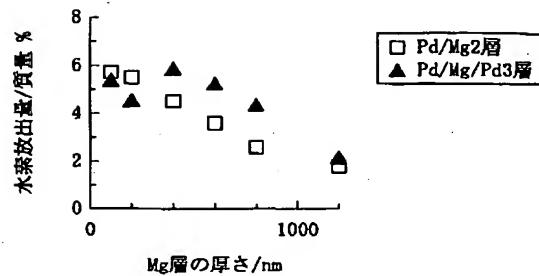
【図7】



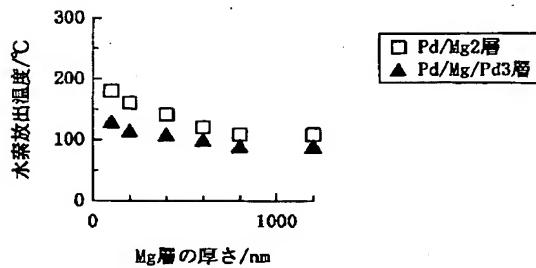
【図8】



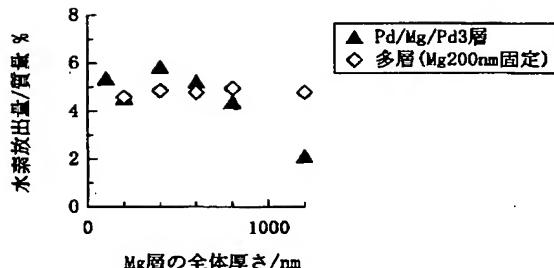
【図9】



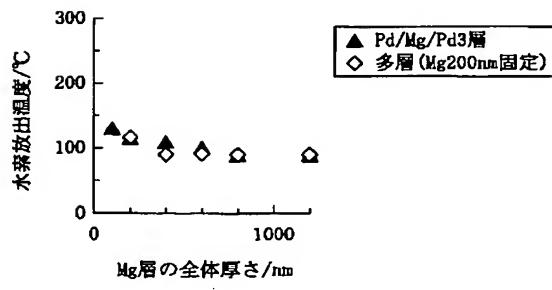
【図10】



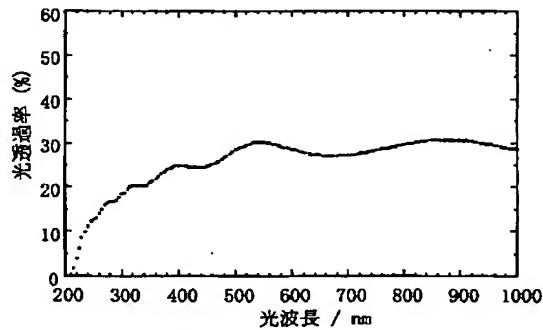
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(72)発明者 藤井 博信  
広島県東広島市鏡山1-7-1 広島大学  
総合科学部 物質科学講座内

(72)発明者 折茂 慎一  
広島県東広島市鏡山1-7-1 広島大学  
総合科学部 物質科学講座内

(72)発明者 橋口 浩一  
広島県吳市阿賀南2-10-1 広島県立西部工業技術センター 資源環境技術部内

(72)発明者 間山 清和  
広島県吳市阿賀南2-10-1 広島県立西部工業技術センター 応用加工技術部内

(72)発明者 梶岡 秀  
広島県吳市阿賀南2-10-1 広島県立西部工業技術センター 材料技術部内

(72)発明者 本多 正英  
広島県吳市阿賀南2-10-1 広島県立西部工業技術センター 資源環境技術部内

(72)発明者 山本 研一  
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内

(72)発明者 高藤 勝  
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内

(72)発明者 住田 弘祐  
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内

(72)発明者 谷岡 真一  
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AB09A AB24B AB24C AB31A  
AR00B AR00C BA03 BA06  
BA07 BA10B BA10C JA11A  
JD14A JD16 JD20B JD20C  
JL08B JL08C JM02A JN01  
YY00A  
4G040 AA33 AA34 AA36 AA46  
4G140 AA33 AA34 AA36 AA46  
4K029 AA09 BA02 BA21 BB02 BB08  
CA05 DC03 DC04 DC39 EA03  
5H050 CB16